

(19) 世界知识产权组织
国际局(43) 国际公布日:
2004年5月13日(13.05.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2004/040042 A1

(51) 国际分类号: C25C 1/12, C25D 1/04, C22F 1/08

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000867

(22) 国际申请日: 2003年10月16日(16.10.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
02144519.2 2002年11月1日(01.11.2002) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学院金属研究所(INSTITUTE OF METAL RESEARCH CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市文化路72号, Liaoning 110015 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 卢磊(LU, Lei) [CN/CN]; 斯晓(SI, Xiao) [CN/CN]; 申勇峰(SHEN, Yongfeng) [CN/CN]; 卢柯(LU, Ke) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市文化路72号, Liaoning 110015 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司
(SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY)

ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街24号, Liaoning 110004 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A NANO ICYSTALS COPPER MATERIAL WITH SUPER HIGH STRENGTH AND CONDUCTIVITY AND METHOD OF PREPARING THEREOF

(54) 发明名称: 一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料及制备方法



BEST AVAILABLE COPY

(57) Abstract: The present invention is a nano meter crystal metal material, in particular, to a nano bicrystals copper material with super high strength and conductivity, and to a method of preparing thereof. High purity polycrystal Cu material is prepared by employing electrolytic deposition method. The microstructure is consisted of grains, size of which are substantially in the order of isometric submicron 300~1000 nm. In the inside of the grains present high density structures of different oriented bicrystals layers, the same oriented bicrystals layers are parallel to each other, the thickness of the bicrystals layers is from several nano meter to 100 nm, and the length thereof is 100~500 nm. Compared with the related art, the present invention is excellent in properties. When draw under ambient temperature, the material has a yield strength up to 900 MPa, and the break strength up to 1086 MPa. This super high strength can not be realized under many other methods by the same copper material. At the same time, the conductivity is excellent, and almost the same as the conductivity of the conventional coarse crystal copper material, and the resistance under ambient temperature is $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, equal to 96% IACS. [见续页]

(57) 摘要

本发明涉及纳米晶体金属材料,具体地说是一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料及制备方法。利用电解沉积技术制备,制备出高纯度的多晶体 Cu 材料,其微观结构由近于等轴的亚微米 300~1000 nm 晶粒组成,在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构,取向相同的孪晶片层之间相互平行,孪晶片层的厚度从几个纳米到 100 nm,其长度为 100~500 nm。本发明与现有技术相比,性能优异。该材料室温拉伸时屈服强度可达 900MPa,断裂强度可达 1086 MPa,这种超高强度是在利用其它多种方法制备的相同化学成分的铜材料所不可及的。同时,低温电阻测试发现,该材料的导电能力非常好,接近于普通粗晶体铜材料的导电率,其室温电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$,相当于 96%IACS。

一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料及制备方法

技术领域

本发明涉及纳米晶体金属材料，具体地说是一种超高强度、超高导电性纳米孪晶
5 铜材料及制备方法。

背景技术

铜及其合金是人类应用最早和最广的一种有色金属。我国是应用铜合金最早的国家之一，远在 3700 多年前的殷周时代就开始使用青铜制造钟鼎和武器，直到现在，
10 铜及其合金仍是应用最广的金属。铜及其合金的主要特点是导电，导热性好，在大气，海水和许多介质中抗腐蚀性好，并有很好的塑性和耐磨性，适用于各种塑性加工和铸造方法生产的各种产品，是电力，电工，热工，化工，仪表，造船和机械制造等工业部门不可缺少的金属材料。

对于纯铜，虽然它具有非常好的导电性能，但其强度非常低。因此，为了改善铜
15 材料的力学性能，往往需要采取一些特殊的处理方法来提高材料的强度，如细化晶粒法，添加合金元素法，冷加工法等。无论是哪种强化方法，在提高铜材料强度的同时，都会损失其导电性能，例如，通常情况下，工业生产中可在铜中添加一些危害较小的合金元素（如 Al, Fe, Ni, Sn, Cd, Zn, Ag, Sb 等）以提高其强度和硬度。但是，这些合金元素的加入往往会使铜的导电性大幅度下降；另外，少量 Fe 和 Ni 对 Cu
20 的磁性有影响，对制造罗盘和航空仪器不利；Cd, Zn, Sn, Pb 等在高温高真空中易挥发，制造电子管零件时受到限制。

在当今的现代科学领域中，机械设备，工具器械和仪器仪表装置都在向高速度、高效率、高灵敏度、低能耗、微型化方向发展，因而无论是从精度、可靠性还是高综合性能方面都对铜材料提出了更高的综合要求。例如，在迅速发展的计算机行业，汽
25 车工业领域、无线通讯业（如手提电话的插塞连接器及锂电池阳极等）、印刷业（如多层印制电路板和高密度印制电路板的制做等）等等高技术产品中，对新型高性能铜材料的需求也越来越高，因此如何解决在大幅度提高铜材料强度的同时又能保持其优异的导电性能这一问题越来越具有挑战性。

纳米晶体材料是指由极细晶粒组成，特征维度尺寸在 1~100 纳米范围内的一类单
30 相或多相固体材料。由于其极细小的晶粒和大量的界面密度及大量处于晶界和晶粒内

的缺陷原子，纳米材料在物理化学性能上表现出与普通微米级多晶体材料巨大的差异，具有奇特的力学，电学，磁学，光学，热学及化学等诸多方面的性能。

在工程应用上，为了强化材料，常采用细化晶粒法，这是一种利用大量存在的晶界在限制或钉扎位错运动来提高材料的强度，可由著名的 Hall-Petch 关系
5 $(\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2})$ 来描述。然而这种强化效果并不是随着晶粒尺寸的减少而无限制单调递增的，当晶粒尺寸减少到一定程度，尤其是达到纳米量级后，这种强化效应将不存在了。事实上，实验观察和计算机模拟工作都已经表明，当材料的晶粒细化到纳米量级或晶粒具有足够小的尺寸时，强化效果减弱或者消失，继而会出现软化效应。这实际是由于当晶粒尺寸足够小的时候，即已经接近点阵中位错间的平衡距离，也就
10 是说晶粒内部仅可容纳少量（甚至没有）位错。这时候晶界运动的能力会大幅度提高（如晶界转动，滑动等），晶界运动会使导致材料的强度降低。因此，对于纳米材料来讲，为了进一步提高强度必须要同时限制阻碍位错运动和晶界运动。

采用固溶强化和添加第二相的强化方法同样是有效地阻碍点阵位错的运动，从而使材料得到强化。而采用冷加工法（或塑性变形法）强化也是通过变形过程中产生的
15 大量位错来阻碍位错的进一步运动。因此，所有的强化方法都是基于引入大量缺陷（如晶界、位错、点缺陷及第二相等）来阻碍位错的运动。这些缺陷在阻碍位错运动的同时也增加了对电子的散射效果，因此也就导致了材料的导电性能下降。

例如，普通粗晶体纯铜在室温下拉伸的屈服强度 (σ_y) 仅为 0.035 GPa，这要比理论预测值低大约二个数量级，延伸率约为 60%。冷加工处理（冷轧态）后 Cu 材料的强度有所提高， σ_y 约为 250 MPa。纳米铜材料的屈服强度较粗晶体铜有了大幅度的
20 提高，美国科学家 J. R. Weertman 等人（文献 1: Sanders, P.G., Eastman, J.A. & Weertman, J.R., Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium, *Acta Mater.* 45, 4019-4025 (1997)) 利用惰性气体冷凝法制备的晶粒尺寸约为 30nm 的纳米晶体铜材料，在室温拉伸时，其屈服强度可达 365 MPa。R. Suryanarayana 教授等（文献 2: Suryanarayana, R. et al., Mechanical properties of nanocrystalline copper
25 produced by solution-phase synthesis, *J. Mater. Res.* 11, 439-448 (1996)) 利用球磨法制备的纳米铜粉，再将该纳米铜粉提纯冷压成型后，得到晶粒尺寸约为 26nm 的纳米铜的屈服强度约为 400 MPa，这两种样品的延伸率都非常小约 1~2%。国内卢磊，卢柯等人（专利申请号：01114026.7）利用电解沉积技术同样制备出晶粒尺寸为 30 nm
30 的块体纳米铜材料，表明该沉积态纳米铜样品具有小角晶界（这同传统的纳米材料所

具有的大角晶界有所不同)其室温屈服强度为 119 MPa, 延伸率为 30%。如果将此沉积态纳米晶体铜样品在室温下轧制, 其样品的平均晶粒尺寸不变, 但晶粒与晶粒之间取向差增加, 且样品中位错密度增加, 这种具有相同晶粒尺寸不同微观结构的轧制态纳米晶体铜材料的屈服强度大幅度提高, 可达 425 MPa, 但延伸度下降, 仅为 1.4%。

- 5 J. R. Weertman 等人 (文献 3: Legros, M., Elliott, B.R., Rittner, M.N., Weertman, J.R. & Hemker, K.J., Microsample tensile testing of nanocrystalline metals, *Philos. Mag. A*, 80, 1017-1026 (2000)) 利用微型纳米晶体铜试样 (1 mm) 拉伸时获得了高达 535 MPa 的屈服强度。利用表面纳米化制备纳米铜样品 (文献 4: Y.M. Wang, D. Pan, K. Lu, K.J. Hemker and E. Ma., Microsample tensile testing of nanocrystalline Cu, *Scripta Mater.*, 10 48,1581-1586 (2003)), 微小样品 (样品厚度约为 11~14 μ m, 标距长为 1.7mm, 标距截面为 0.5 \times 0.015mm²) 的室温拉伸结果表明, 其屈服强度可达 760MPa, 但几乎没有延伸率。从以上分析可以看出, 目前无论是采用加工硬化法还是细化晶粒法 (纳米材料), 所得到的纯 Cu 材料的屈服强度都是有限的。同时利用严重塑性变形法制备的晶粒尺寸约为 109nm 的铜材料室温压缩实验表明其屈服强度约为 400MPa, 而其室温 15 (293K) 电阻率高达 $2.46 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (仅为 68%IACS) [文献 5: R.K. Islamgaliev, K. Pekala, M. Pekala and R.Z. Valiev., *Phys. Stat. Sol., (a)* . 559-566, 162(1997).]

发明内容

本发明的目的是提供一种具有超高强度超高导电性的纳米孪晶铜材料及制备方法。 20 法。

为了实现上述目的, 本发明的技术方案如下:

超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料, 其微观结构由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 取向相同的孪晶片层之间相互平行, 孪晶片层的厚度从几个纳米到 100 nm 不等, 其长度为 100~500 nm;

- 25 另外, 具有如下性质: 密度为 $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 纯度为 $99.997 \pm 0.02 \text{ at\%}$, 在室温条件下拉伸速率为 $6 \times 10^{-3} \text{ /s}$, 其屈服强度可达 $900 \pm 10 \text{ MPa}$, 延伸率为 $13.5 \pm 0.5\%$; 所述亚微米晶粒尺寸为 300-1000 nm; 在室温 (293K) 时的电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (相当于电导率 $g = 96\% \text{ IACS}$ 其中 IACS 为 International annealed copper standard 缩写)。电阻温度系数为 $6.78 \times 10^{-11} \text{ K}^{-1}$ 。

- 30 超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料的制备方法:

利用电解沉积制备技术，电解液选用电子纯级高纯铜 CuSO_4 溶液，加配高纯度离子交换水或高纯度级蒸馏水，PH 值为 0.5~1.5，阳极选用 99.99% 的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板或低碳钢板；

5 电解工艺参数：脉冲电流密度为 $40\sim 100\text{A}/\text{cm}^2$ ，采用脉冲方式电镀；导通时间 (t_{on}) 为 $0.01\sim 0.05\text{s}$ ，关闭时间 (t_{off}) 为 $1\sim 3\text{s}$ ，阴极阳极极距为 $50\sim 150\text{mm}$ ，阳极阴极面积比为 $30\sim 50:1$ ，电解液温度为 $15\sim 30^\circ\text{C}$ ；电解液采用电磁搅拌方式；添加剂： $0.02\sim 0.2\text{ml/l}$ $5\sim 25\%$ 浓度的明胶水溶液及 $0.2\sim 1.0\text{ml/l}$ $5\sim 25\%$ 浓度的高纯 NaCl 水溶液。

本发明具有如下优点：

1. 具有优良的性质。本发明利用电解沉积技术中合理的工艺过程和工艺参数在
10 脉冲电流的作用下，制备出具有纳米级孪晶片层结构的铜材料，该孪晶片层的厚度从几个纳米到 100nm 不等，其长度大约为 $100\sim 500\text{nm}$ ，具有独特的微观结构；

本发明材料具有非常高的室温屈服强度，可达到 900MPa ，该强度已远高于用其它传统方法制备的相当晶粒尺寸的纳米铜样品的屈服强度。并且该样品具有非常好的导电性，室温下 (293K) 导电率可达 $96\%\text{ICAS}$ 。

15 2. 应用性极强。由于本发明中这种铜材料具有特殊的纳米量级孪晶片层结构；使得材料具有非常高的强度，同时也具有非常高的导电性能（因为孪晶界是一种非常稳定的界面结构）和热稳定性。因此，这种超高强度超高导电性的纳米孪晶铜材料对迅速发展的计算机行业及无线通讯业及印刷业的发展具有重要价值。

3. 制备方法简单。本发明利用传统的电解沉积技术，只需改进工艺条件，控制
20 适当的沉积参数即可获得这种具有纳米孪晶组织的超高强度超高导电性的纳米孪晶铜材料。

附图说明

图 1-1 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片明场观察像。

25 图 1-2 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片的晶粒尺寸的统计分布图。

图 1-3 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片的孪晶片层厚度的统计分布图。

图 2-1 为本发明电解沉积纳米晶体铜材料孪晶的 HRTEM 照片

30 图 2-2 为本发明电解沉积纳米晶体铜材料孪晶的 HRTEM 照片的电子衍射花样，

其中 T 为孪晶，A 为基体，A 和 T 互为孪晶。

图 3 为室温条件下，本发明纳米孪晶铜材料和粗晶铜材料的拉伸曲线。

图 4 为本发明纳米孪晶铜材料和普通粗晶铜材料的低温电阻（4K~296K）比较。

5 具体实施方式

下面结构附图和实施例详述本发明。

实施例 1

1. 利用电解沉积技术制备薄片状纳米孪晶晶体 Cu 材料

电解沉积设备：单脉冲电解沉积设备

10 电解沉积所用电解液要求：电子纯级 CuSO_4 溶液，严格控制电解液中重金属杂质含量，配电解液所用水应为高纯度去离子水，电解液酸度为：PH=1。

阴，阳极要求：阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板。

2. 电解工艺参数：脉冲电流密度为 50 A/cm^2 ，脉冲方式电镀；导通时间 (t_{on}) 为 0.02s，关闭时间 (t_{off}) 为 2s，阴极阳极极距为 100 mm，阳极、阴极面积比为 50:1；电解温度为 20°C ，电解液采用电磁搅拌方式。

添加剂：明胶：0.1 ml/l（15% 浓度的明胶水溶液）；

高纯 NaCl：0.6 ml/l（15% 浓度的 NaCl 水溶液）。

20 制备出超高纯度、高致密度、具有纳米尺度孪晶薄片状 Cu 材料（ $1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$ ），该纳米孪晶 Cu 材料在室温（仅为 $0.22 T_m$ ， T_m 为材料的熔点温度）的屈服强度为 $900 \pm 10 \text{ MPa}$ ，电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ （相当于 96% IACS）。

化学分析结果表明，沉积态纳米 Cu 样品的纯度为 99.998 at%。微量杂质化学成分含量如下表所示：

元素	微含量 (%)	元素	微含量 (%)
Bi	<0.00003	Sn	<0.0001
Sb	0.00005	Ag	0.0002
As	0.0001	Co	0.00003
Pb	0.00005	Zn	0.00005
Fe	0.001	Ni	0.00005

用 Archimedes 原理测量样品密度为 $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ ，相当于多晶体纯 Cu 理论密度 (8.96 g/cm^3) 的 99.7%。高分辨电子显微镜观察纳米晶体 Cu 材料由近于等轴的亚微米 (300~1000 nm) 晶粒组成，在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构，相同取向的孪晶片层之间相互平行 (图 1-1、1-2、1-3 所示)。孪晶片层的厚度从几个
5 纳米到 100 nm 不等，平均孪晶片层厚度约为 15 nm，其长度大约为 100~500 nm。样品中的位错密度很小。大多数孪晶界面属于完整界面，也有一部分不全位错存在 (图 1-1、1-2、1-3，图 2-1、2-2 所示)。

电解沉积纳米孪晶晶体铜的室温拉伸：图 3 所示为电解沉积纳米晶体 Cu 样品室温下的真应力-应变曲线，为了比较，图中同时给出了粗晶铜材料的拉伸曲线。从图
10 中可以看出，当拉伸速率为 $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时，电解沉积孪晶纳米晶体 Cu 的屈服强度 $\sigma_y = 900 \pm 10 \text{ MPa}$ ，延伸率为 13.5%。图 4 为本发明纳米孪晶铜材料和普通粗晶铜材料的低温电阻 (4K~296K) 比较。可以看出具有纳米孪晶结构的 Cu 材料的室温电阻率仅为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ，与普通粗晶体 Cu 材料的室温电阻率相当。

实施例 2

15 与实施例 1 不同之处在于：

1) 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料：电解液用电子纯级高纯度硫酸铜 CuSO_4 溶液，加配高纯度蒸馏水，酸度为 $\text{PH}=0.5$ ；阴、阳极：阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板，阳极阴极面积比为 30:1。

2) 添加剂：5% 浓度的明胶水溶液 0.02 ml/l，5% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 0.2 ml/l；
20 电解工艺参数：脉冲电流密度为 80 A/cm^2 ，导通时间 (t_{on}) 为 0.05s，关闭时间 (t_{off}) 为 3s；阴、阳极极距为 50mm，电解液温度为 15°C ；

该工艺条件下同样可制备出高纯度、高致密度、薄片状孪晶纳米晶体 Cu 材料，透射电子显微镜观察该纳米晶体 Cu 材料也由近于等轴的亚微米晶粒组成，在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构，孪晶片层的平均厚度约为 30 nm，样品中
25 的位错密度也很小。该纳米晶体 Cu 材料在室温的屈服强度为 810 MPa，室温电阻率为 $1.927 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。

实施例 3

与实施例 1 不同之处在于：

1) 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料：电解液用电子纯级硫酸铜
30 CuSO_4 溶液，加配高纯度蒸馏水，酸度为 $\text{PH}=1.5$ ；阴、阳极：阳极为纯度高于 99.99%

的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的低碳钢板，阳极阴极面积比为 40: 1。

2) 添加剂: 25% 浓度的明胶水溶液 0.15 ml/l, 25% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 1.0 ml/l; 电解工艺参数: 脉冲电流密度为 40 A/cm^2 , 导通时间 (t_{on}) 为 0.01s, 关闭时间 (t_{off}) 为 1s; 阴、阳极极距为 150mm, 电解温度为 25°C ;

5 该工艺条件下也可制备出高纯度、高致密度、薄片状孪晶纳米晶体 Cu 材料。透射电子显微镜观察该纳米晶体 Cu 材料也由近于等轴的亚微米晶粒组成，在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构，孪晶片层的平均厚度约为 43 nm。样品中的位错密度也很小。该纳米晶体 Cu 材料在室温的屈服强度为 650 MPa，室温电阻率为 $2.151 \pm 0.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。

10 比较例 1

普通退火态粗晶体纯铜（晶粒尺寸约为 100 μm ）在室温下拉伸，其断裂极限强度 $\sigma_{\text{uts}} \leq 200 \text{ MPa}$ ，屈服强度 $\sigma_y \leq 35 \text{ MPa}$ ，延伸率 $\delta \leq 60 \%$ 。冷轧后的普通粗晶体纯铜的断裂强度和屈服强度分别可提高到 290MPa 和 250MPa，其延伸率约为 8%。因此，对于普通粗晶体纯铜（无论是退火态还是冷轧态）其极限屈服强度往往小于 250

15 MPa。

比较例 2

美国科学家 R. Suryanarayana 等人利用机械合金化技术制备的纳米晶体 Cu 粉末，经提纯后加压成型，制备成块体的纳米晶体 Cu 样品（晶粒尺寸为 26 nm）。拉伸状态下该样品的屈服强度可以达到 400 MPa。

20 比较例 3

美国科学家 J. Weertman 等人利用惰性气体冷凝法以及高真空 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$) 原位加压技术（压力通常为 1~5 GPa），制备出平均晶粒尺寸在 22~110 nm 的固体纳米晶体铜材料，样品的密度约为理论密度的 96%，且样品中微观应变较大。室温静态拉伸实验结果表明，该纳米晶体铜材料的强度较普通粗晶体铜材料有较大幅度的提高，

25 其断裂强度可高达 415Mpa ~480 MPa，屈服强度可达到 300 Mpa~360 MPa。样品的强度与样品的制备工艺及平均晶粒尺寸有关系，如晶粒尺寸越细小，其强度越高，晶粒尺寸越粗大，其强度较低，并且塑性随晶粒尺寸的减小而减小。当晶粒尺寸减小到 22 nm 时，屈服强度达到最高值（360 MPa），晶粒尺寸继续减小，屈服强度也降低了。但利用此方法制备的样品其电阻率会大幅度提高，导电性能差。

30 比较例 4

美国科学家 J. Weertman 等人利用惰性气体冷凝法制备出纳米粉末，将该粉末在 150℃ 加压成型（压力通常为 1.4GPa），制备出平均晶粒尺寸在 26nm 的固体纳米晶体铜材料，样品的密度为理论密度的 99%。在非常小的样品（样品整个长度约为 3mm，拉伸段的横截面积为 200×200μm）中拉伸性能结果表明该样品具有较高的屈服强度，

5 可达 535 MPa。但是这种在小样品中得到的力学性能结果很难代表宏观样品的力学性能结果。

比较例 5

国内卢磊，卢柯等人利用电解沉积技术制备出晶粒尺寸为 30nm 的块体纳米铜材料，表明该沉积态纳米铜样品具有小角晶界（这同传统的纳米材料所具有的大角晶界

10 有所不同）其室温屈服强度为 119 MPa，延伸率为 30%。如果将此沉积态纳米晶体铜样品在室温下轧制，其样品的平均晶粒尺寸不变，但晶粒与晶粒之间取向差增加，且样品中位错密度增加，这种具有相同晶粒尺寸不同微观结构的轧制态纳米晶体铜材料的屈服强度大幅度提高，可达 425 MPa，但延伸度下降仅为 1.4%。

比较例 6

俄罗斯科学家 R.Z. Valiev (R.K. Islamgaliev, P. Pekala, M. Pekala and R. E. Valiev, Phys. Stat. Sol. (a) 162, 559(1997)) 利用严重塑性变形法获得了亚微米级的纯铜材料，其平均晶粒尺寸为 210nm，样品致密性较好，但残余应力很大。在室温下拉伸，其极限断裂强度可达 500MPa，延伸率约为 5%，这种材料室温下的电阻较大，电阻率为 $\rho = 2.24 \times 10^{-8} \Omega m$ （相当于电导率 $g = 70\% \text{ IACS}$ ）。

权 利 要 求 书

1. 一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料, 其特征在于: 其微观结构由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 取向相同
5 的孪晶片层之间相互平行, 孪晶片层的厚度从几个纳米到 100 nm, 其长度为 100~500 nm。

2. 按照权利要求 1 所述超高强度、超高导电性纳米孪晶铜材料, 其特征在于具有如下性质: 密度为 $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 纯度为 $99.997 \pm 0.02 \text{ at\%}$, 在室温条件下拉伸速率为 $6 \times 10^{-3} \text{ /s}$, 其屈服强度可达 $900 \pm 10 \text{ MPa}$, 延伸率为 $13.5 \pm 0.5\%$; 在室温 (293K) 时
10 的电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 电阻温度系数为 $6.78 \times 10^{-11} \text{ K}^{-1}$ 。

3. 按照权利要求 1 所述超高强度、超高导电性纳米孪晶体铜材料, 其特征在于: 所述亚微米晶粒尺寸为 300~1000nm。

4. 一种按照权利要求 1 所述超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料的制备方法, 其特征在于: 利用电解沉积制备技术, 电解液选用电子纯级高纯铜 CuSO_4 溶液, 加
15 配高纯度离子交换水或高纯度级蒸馏水, PH 值为 0.5~1.5, 阳极选用 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板或低碳钢板;

电解工艺参数: 脉冲电流密度为 $40 \sim 100 \text{ A/cm}^2$, 采用脉冲方式电镀; 导通时间 (t_{on}) 为 0.01~0.05s, 关闭时间 (t_{off}) 为 1~3s, 阴极阳极极距为 50~150mm, 阳极阴极面积比为 30~50: 1, 电解液温度为 $15 \sim 30^\circ \text{C}$; 电解液采用电磁搅拌方式;

20 添加剂: 0.02 ~0.2ml/l 5~25%浓度的明胶水溶液及 0.2~1.0 ml/l 5~25%浓度的高纯 NaCl 水溶液。



图 1-1

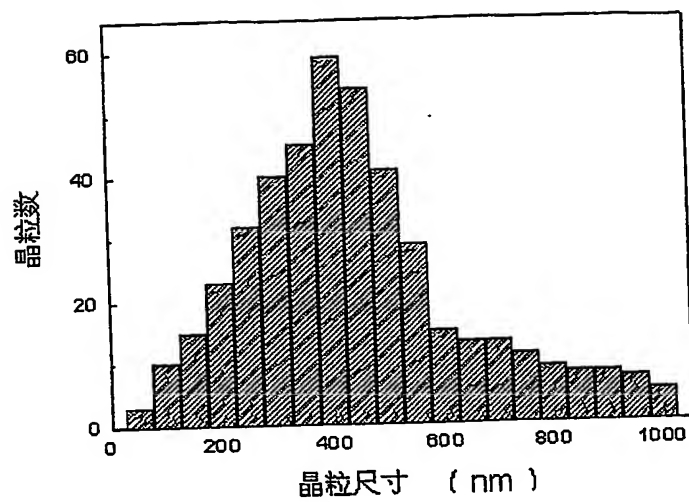


图 1-2

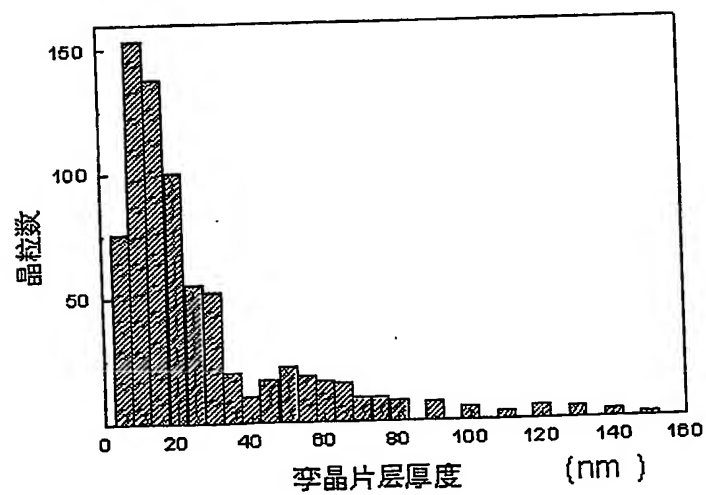


图 1-3

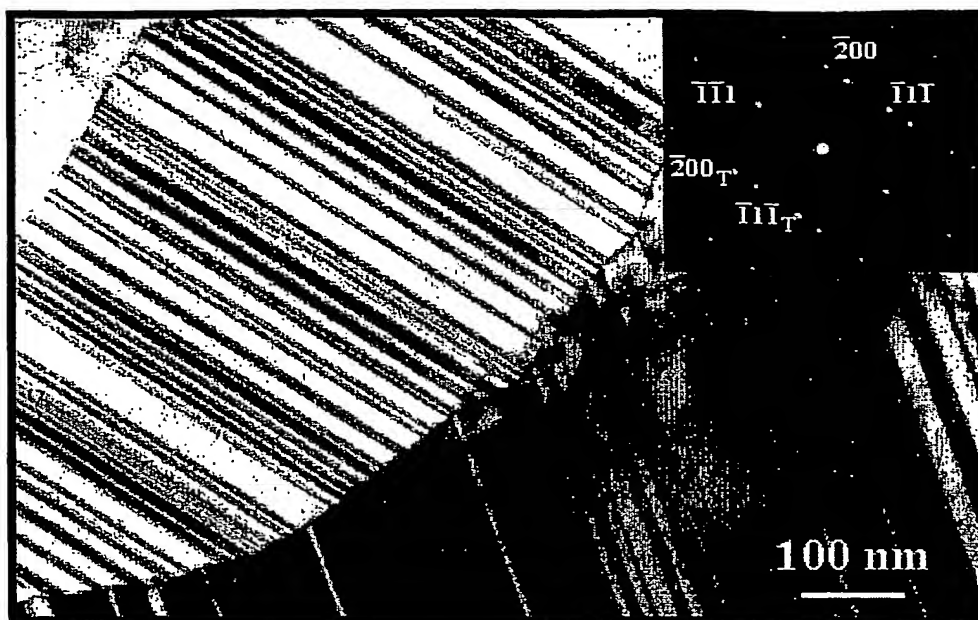


图 2-1

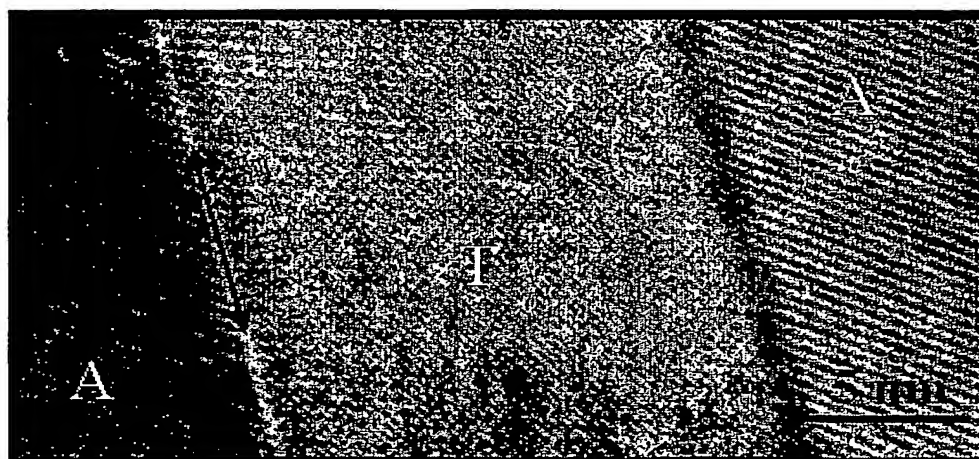


图 2-2

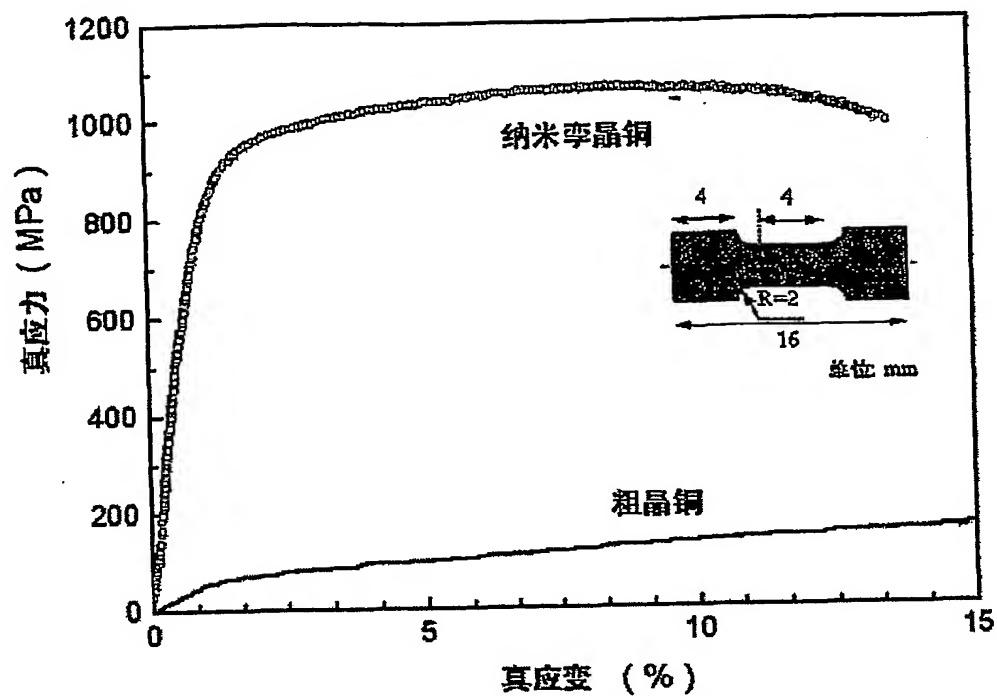


图 3

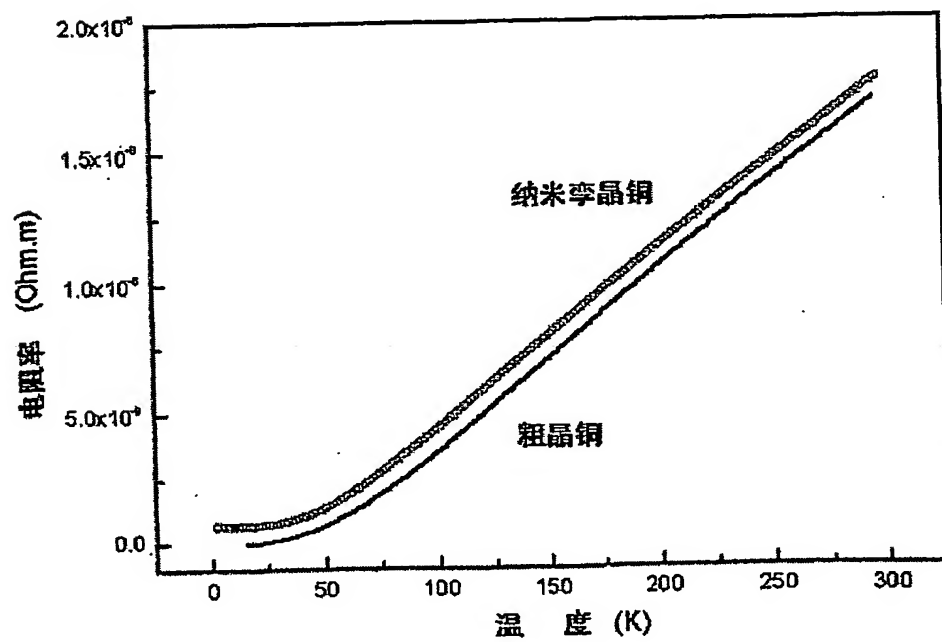


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN03/00867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25C1/12, C25D1/04, C22F1/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25C, C25D, C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1389597A(INSTITUTE OF METAL RESEARCH CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 08. Jan. 2003 (08.01.03) , see page 5 line 8~line 22, page 7~12, Fig 1~5 and claims 1 and 2.	1, 4
A	CN1337475A(MITSUI MINING & SMELTING CO), 27. Feb. 2002 (27.02.02) See page 3 line 1~line 20, page 4 line 5~page 8 line 20, page 9 line 15~page 10, fig 1~6 and claims 1~5.	1, 4
A	CN1105398A(GOULD ELECTRONICS INC), 19. Jul. 1995 (19.07.95) See page 5 line 17~page 8, page 11 line 17~page 13 line 11.	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16. January 200(16.01.04)

Date of mailing of the international search report
19 · FEB 2004 (19 · 02 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

ZHOU, Quan

Telephone No. 86-10-62084687



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00867

Patent document cited in search report	Publication date	patent family members	Publication date
CN1389597A	2003-1-8	NONE	
CN1337475A	2002-2-27	US2002015833A	2002-02-07
		JP2002053993A	2002-02-19
		EP1182278A	2002-02-27
CN1105398A	1995-7-19	EP0649917A	1995-04-26
		US5431803A	1995-07-11
		JP7188969A	1995-07-25
		AT161901T	1998-01-15
		DE69407726D	1998-02-12
		DE69407726T	1998-04-16
		JP2002129373A	2002-05-09

A. 主题的分类

IPC 7 C25C1/12, C25D1/04, C22F1/08

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC 7 C25C, C25D, C22F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求 编号
A	CN1389597A(中国科学院金属研究所), 2003 年 1 月 8 日 (08.01.03) 参见第 5 页第 8 行~第 22 行、第 7 页~第 12 页、图 1~5 和权利要求 1、2。	1、4
A	CN1337475A(日本三井金属矿业株式会社), 2002 年 2 月 27 日 (27.02.02) 参见第 3 页第 1 行~第 20 行、第 4 页第 5 行~第 8 页第 20 行、第 9 页第 15 行~第 10 页、图 1~6 和权利要求 1~5。	1、4
A	CN1105398A(古尔德电子有限公司), 1995 年 7 月 19 日 (19.07.95) 参见第 5 页第 17 行~第 8 页、第 11 页第 17 行~第 13 页第 11 行。	4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利
“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理
“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性
“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性
“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期
16.01 月 2004 (16.01.04)

国际检索报告邮寄日期

9.2月2004 (19.02.2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

周 荃

电话号码: 86-10-62084687



检索报告
关于同族专利成员的情报

国 请号
PCT/CN03/00867

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1389597A	2003-1-8	无	
CN1337475A	2002-2-27	US2002015833A	2002-02-07
		JP2002053993A	2002-02-19
		EP1182278A	2002-02-27
CN1105398A	1995-7-19	EP0649917A	1995-04-26
		US5431803A	1995-07-11
		JP7188969A	1995-07-25
		AT161901T	1998-01-15
		DE69407726D	1998-02-12
		DE69407726T	1998-04-16
		JP2002129373A	2002-05-09

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日:

2004年5月13日(13.05.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/040042 A1

(51) 国际分类号: C25C 1/12, C25D 1/04, C22F 1/08

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000867

(22) 国际申请日: 2003年10月16日(16.10.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
02144519.2 2002年11月1日(01.11.2002) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国科学院金属研究所(INSTITUTE OF METAL RESEARCH CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市文化路72号, Liaoning 110015 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 卢磊(LU, Lei) [CN/CN]; 斯晓(SI, Xiao) [CN/CN]; 申勇峰(SHEN, Yongfeng) [CN/CN]; 卢柯(LU, Ke) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市文化路72号, Liaoning 110015 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司
(SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY)

ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街24号, Liaoning 110004 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

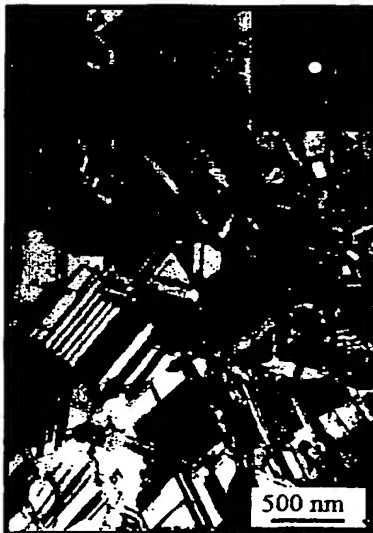
本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A NANO ICYSTALS COPPER MATERIAL WITH SUPER HIGH STRENGTH AND CONDUCTIVITY AND METHOD OF PREPARING THEREOF

(54) 发明名称: 一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料及制备方法



(57) Abstract: The present invention is a nano meter crystal metal material, in particular, to a nano bicrystals copper material with super high strength and conductivity, and to a method of preparing thereof. High purity polycrystal Cu material is prepared by employing electrolytic deposition method. The microstructure is consisted of grains, size of which are substantially in the order of isometric submicron 300~1000 nm. In the inside of the grains present high density structures of different oriented bicrystals layers, the same oriented bicrystals layers are parallel to each other, the thickness of the bicrystals layers is from several nano meter to 100 nm, and the length thereof is 100~500 nm. Compared with the related art, the present invention is excellent in properties. When draw under ambient temperature, the material has a yield strength up to 900 MPa, and the break strength up to 1086 MPa. This super high strength can not be realized under many other methods by the same copper material. At the same time, the conductivity is excellent, and almost the same as the conductivity of the conventional coarse crystal copper material, and the resistance under ambient temperature is $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, equal to 96% IACS.

[见续页]



(57) 摘要

本发明涉及纳米晶体金属材料,具体地说是一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料及制备方法。利用电解沉积技术制备,制备出高纯度的多晶体 Cu 材料,其微观结构由近于等轴的亚微米 300~1000 nm 晶粒组成,在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构,取向相同的孪晶片层之间相互平行,孪晶片层的厚度从几个纳米到 100 nm,其长度为 100~500 nm。本发明与现有技术相比,性能优异。该材料室温拉伸时屈服强度可达 900MPa,断裂强度可达 1086 MPa,这种超高强度是在利用其它多种方法制备的相同化学成分的铜材料所不可及的。同时,低温电阻测试发现,该材料的导电能力非常好,接近于普通粗晶体铜材料的导电率,其室温电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$,相当于 96%IACS。

一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料及制备方法

技术领域

本发明涉及纳米晶体金属材料，具体地说是一种超高强度、超高导电性纳米孪晶
5 铜材料及制备方法。

背景技术

铜及其合金是人类应用最早和最广的一种有色金属。我国是应用铜合金最早的国家之一，远在 3700 多年前的殷周时代就开始使用青铜制造钟鼎和武器，直到现在，
10 铜及其合金仍是应用最广的金属。铜及其合金的主要特点是导电，导热性好，在大气，海水和许多介质中抗腐蚀性好，并有很好的塑性和耐磨性，适用于各种塑性加工和铸造方法生产的各种产品，是电力，电工，热工，化工，仪表，造船和机械制造等工业部门不可缺少的金属材料。

对于纯铜，虽然它具有非常好的导电性能，但其强度非常低。因此，为了改善铜
15 材料的力学性能，往往需要采取一些特殊的处理方法来提高材料的强度，如细化晶粒法，添加合金元素法，冷加工法等。无论是哪种强化方法，在提高铜材料强度的同时，都会损失其导电性能，例如，通常情况下，工业生产中可在铜中添加一些危害较小的合金元素（如 Al，Fe，Ni，Sn，Cd，Zn，Ag，Sb 等）以提高其强度和硬度。但是，
20 这些合金元素的加入往往会使铜的导电性大幅度下降；另外，少量 Fe 和 Ni 对 Cu 的磁性有影响，对制造罗盘和航空仪器不利；Cd，Zn，Sn，Pb 等在高温高真空中易挥发，制造电子管零件时受到限制。

在当今的现代科学领域中，机械设备，工具器械和仪器仪表装置都在向高速度、高效率、高灵敏度、低能耗、微型化方向发展，因而无论是从精度、可靠性还是高综合性能方面都对铜材料提出了更高的综合要求。例如，在迅速发展的计算机行业，汽
25 车工业领域、无线通讯业（如手提电话的插塞连接器及锂电池阳极等）、印刷业（如多层印制电路板和高密度印制电路板的制做等）等等高技术产品中，对新型高性能铜材料的需求也越来越高，因此如何解决在大幅度提高铜材料强度的同时又能保持其优异的导电性能这一问题越来越具有挑战性。

纳米晶体材料是指由极细晶粒组成，特征维度尺寸在 1~100 纳米范围内的一类单
30 相或多相固体材料。由于其极细小的晶粒和大量的界面密度及大量处于晶界和晶粒内

的缺陷原子，纳米材料在物理化学性能上表现出与普通微米级多晶体材料巨大的差异，具有奇特的力学，电学，磁学，光学，热学及化学等诸多方面的性能。

在工程应用上，为了强化材料，常采用细化晶粒法，这是一种利用大量存在的晶界在限制或钉扎位错运动来提高材料的强度，可由著名的 Hall-Petch 关系
5 $(\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2})$ 来描述。然而这种强化效果并不是随着晶粒尺寸的减少而无限制单调递增的，当晶粒尺寸减少到一定程度，尤其是达到纳米量级后，这种强化效应将不存在了。事实上，实验观察和计算机模拟工作都已经表明，当材料的晶粒细化到纳米量级或晶粒具有足够小的尺寸时，强化效果减弱或者消失，继而会出现软化效应。这实际是由于当晶粒尺寸足够小的时候，即已经接近点阵中位错间的平衡距离，也就
10 是说晶粒内部仅可容纳少量（甚至没有）位错。这时候晶界运动的能力会大幅度提高（如晶界转动，滑动等），晶界运动会使导致材料的强度降低。因此，对于纳米材料来讲，为了进一步提高强度必须要同时限制阻碍位错运动和晶界运动。

采用固溶强化和添加第二相的强化方法同样是有效地阻碍点阵位错的运动，从而使材料得到强化。而采用冷加工法（或塑性变形法）强化也是通过变形过程中产生的
15 大量位错来阻碍位错的进一步运动。因此，所有的强化方法都是基于引入大量缺陷（如晶界、位错、点缺陷及第二相等）来阻碍位错的运动。这些缺陷在阻碍位错运动的同时也增加了对电子的散射效果，因此也就导致了材料的导电性能下降。

例如，普通粗晶体纯铜在室温下拉伸的屈服强度 (σ_y) 仅为 0.035 GPa，这要比理论预测值低大约二个数量级，延伸率约为 60%。冷加工处理（冷轧态）后 Cu 材料
20 的强度有所提高， σ_y 约为 250 MPa。纳米铜材料的屈服强度较粗晶体铜有了大幅度的提高，美国科学家 J. R. Weertman 等人（文献 1: Sanders, P.G., Eastman, J.A. & Weertman, J.R., Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium, *Acta Mater.* 45, 4019-4025 (1997)) 利用惰性气体冷凝法制备的晶粒尺寸约为 30nm 的纳米晶体铜材料，在室温拉伸时，其屈服强度可达 365 MPa。R. Suryanarayana 教授等（文献 2: Suryanarayana, R. et al., Mechanical properties of nanocrystalline copper
25 produced by solution-phase synthesis, *J. Mater. Res.* 11, 439-448 (1996)) 利用球磨法制备的纳米铜粉，再将该纳米铜粉提纯冷压成型后，得到晶粒尺寸约为 26nm 的纳米铜的屈服强度约为 400 MPa，这两种样品的延伸率都非常小约 1~2%。国内卢磊，卢柯等人（专利申请号：01114026.7）利用电解沉积技术同样制备出晶粒尺寸为 30 nm
30 的块体纳米铜材料，表明该沉积态纳米铜样品具有小角晶界（这同传统的纳米材料所

具有的大角晶界有所不同)其室温屈服强度为 119 MPa, 延伸率为 30%。如果将此沉积态纳米晶体铜样品在室温下轧制, 其样品的平均晶粒尺寸不变, 但晶粒与晶粒之间取向差增加, 且样品中位错密度增加, 这种具有相同晶粒尺寸不同微观结构的轧制态纳米晶体铜材料的屈服强度大幅度提高, 可达 425 MPa, 但延伸度下降, 仅为 1.4%。

- 5 J. R. Weertman 等人 (文献 3: Legros, M., Elliott, B.R., Rittner, M.N., Weertman, J.R. & Hemker, K.J., Microsample tensile testing of nanocrystalline metals, *Philos. Mag. A.* 80, 1017-1026 (2000)) 利用微型纳米晶体铜试样 (1 mm) 拉伸时获得了高达 535 MPa 的屈服强度。利用表面纳米化制备纳米铜样品 (文献 4: Y.M. Wang, D. Pan, K. Lu, K.J. Hemker and E. Ma., Microsample tensile testing of nanocrystalline Cu, *Scripta Mater.*, 48, 1581-1586 (2003)), 微小样品 (样品厚度约为 11~14 μ m, 标距长为 1.7mm, 标距截面为 0.5 \times 0.015mm²) 的室温拉伸结果表明, 其屈服强度可达 760MPa, 但几乎没有延伸率。从以上分析可以看出, 目前无论是采用加工硬化法还是细化晶粒法 (纳米材料), 所得到的纯 Cu 材料的屈服强度都是有限的。同时利用严重塑性变形法制备的晶粒尺寸约为 109nm 的铜材料室温压缩实验表明其屈服强度约为 400MPa, 而其室温
- 10 (293K) 电阻率高达 $2.46 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (仅为 68% IACS) [文献 5: R.K. Islamgaliev, K. Pekala, M. Pekala and R.Z. Valiev., *Phys. Stat. Sol., (a)* . 559-566, 162(1997).]
- 15

发明内容

本发明的目的是提供一种具有超高强度超高导电性的纳米孪晶铜材料及制备方法。

20

为了实现上述目的, 本发明的技术方案如下:

超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料, 其微观结构由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 取向相同的孪晶片层之间相互平行, 孪晶片层的厚度从几个纳米到 100 nm 不等, 其长度为 100~500 nm;

- 25 另外, 具有如下性质: 密度为 $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 纯度为 $99.997 \pm 0.02 \text{ at\%}$, 在室温条件下拉伸速率为 $6 \times 10^{-3} \text{ s}$, 其屈服强度可达 $900 \pm 10 \text{ MPa}$, 延伸率为 $13.5 \pm 0.5\%$; 所述亚微米晶粒尺寸为 300-1000 nm; 在室温 (293K) 时的电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ (相当于电导率 $g = 96\% \text{ IACS}$ 其中 IACS 为 International annealed copper standard 缩写)。电阻温度系数为 $6.78 \times 10^{-11} \text{ K}^{-1}$ 。

- 30 超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料的制备方法:

利用电解沉积制备技术, 电解液选用电子纯级高纯铜 CuSO_4 溶液, 加配高纯度离子交换水或高纯度级蒸馏水, PH 值为 0.5~1.5, 阳极选用 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板或低碳钢板;

5 电解工艺参数: 脉冲电流密度为 $40\sim 100\text{A}/\text{cm}^2$, 采用脉冲方式电镀; 导通时间 (t_{on}) 为 $0.01\sim 0.05\text{s}$, 关闭时间 (t_{off}) 为 $1\sim 3\text{s}$, 阴极阳极极距为 $50\sim 150\text{mm}$, 阳极阴极面积比为 $30\sim 50:1$, 电解液温度为 $15\sim 30^\circ\text{C}$; 电解液采用电磁搅拌方式; 添加剂: $0.02\sim 0.2\text{ml/l}$ 5~25% 浓度的明胶水溶液及 $0.2\sim 1.0\text{ml/l}$ 5~25% 浓度的高纯 NaCl 水溶液。

本发明具有如下优点:

1. 具有优良的性质。本发明利用电解沉积技术中合理的工艺过程和工艺参数在脉冲电流的作用下, 制备出具有纳米级孪晶片层结构的铜材料, 该孪晶片层的厚度从几个纳米到 100nm 不等, 其长度大约为 $100\sim 500\text{nm}$, 具有独特的微观结构;

本发明材料具有非常高的室温屈服强度, 可达到 900MPa , 该强度已远高于用其它传统方法制备的相当晶粒尺寸的纳米铜样品的屈服强度。并且该样品具有非常好的导电性, 室温下 (293K) 导电率可达 $96\%\text{ICAS}$ 。

15 2. 应用性极强。由于本发明中这种铜材料具有特殊的纳米量级孪晶片层结构, 使得材料具有非常高的强度, 同时也具有非常高的导电性能 (因为孪晶界是一种非常稳定的界面结构) 和热稳定性。因此, 这种超高强度超高导电性的纳米孪晶铜材料对迅速发展的计算机行业及无线通讯业及印刷业的发展具有重要价值。

3. 制备方法简单。本发明利用传统的电解沉积技术, 只需改进工艺条件, 控制适当的沉积参数即可获得这种具有纳米孪晶组织的超高强度超高导电性的纳米孪晶铜材料。

附图说明

图 1-1 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片明场观察像。

25 图 1-2 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片的晶粒尺寸的统计分布图。

图 1-3 为本发明电解沉积纳米孪晶铜材料孪晶的 TEM 照片的孪晶片层厚度的统计分布图。

图 2-1 为本发明电解沉积纳米晶体铜材料孪晶的 HRTEM 照片

30 图 2-2 为本发明电解沉积纳米晶体铜材料孪晶的 HRTEM 照片的电子衍射花样,

其中 T 为孪晶，A 为基体，A 和 T 互为孪晶。

图 3 为室温条件下，本发明纳米孪晶铜材料和粗晶铜材料的拉伸曲线。

图 4 为本发明纳米孪晶铜材料和普通粗晶铜材料的低温电阻（4K~296K）比较。

5 具体实施方式

下面结构附图和实施例详述本发明。

实施例 1

1. 利用电解沉积技术制备薄片状纳米孪晶晶体 Cu 材料

电解沉积设备：单脉冲电解沉积设备

10 电解沉积所用电解液要求：电子纯级 CuSO_4 溶液，严格控制电解液中重金属杂质含量，配电解液所用水应为高纯度去离子水，电解液酸度为： $\text{PH}=1$ 。

阴，阳极要求：阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板。

2. 电解工艺参数：脉冲电流密度为 50 A/cm^2 ，脉冲方式电镀；导通时间 (t_{on}) 为 0.02s，关闭时间 (t_{off}) 为 2s，阴极阳极极距为 100 mm，阳极、阴极面积比为 50:1；电解温度为 20°C ，电解液采用电磁搅拌方式。

添加剂：明胶：0.1 ml/l（15% 浓度的明胶水溶液）；

高纯 NaCl：0.6 ml/l（15% 浓度的 NaCl 水溶液）。

20 制备出超高纯度、高致密度、具有纳米尺度孪晶薄片状 Cu 材料（ $1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}$ ），该纳米孪晶 Cu 材料在室温（仅为 $0.22 T_m$ ， T_m 为材料的熔点温度）的屈服强度为 $900 \pm 10 \text{ MPa}$ ，电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ （相当于 96% IACS）。

化学分析结果表明，沉积态纳米 Cu 样品的纯度为 99.998 at%。微量杂质化学成分含量如下表所示：

元素	微含量 (%)	元素	微含量 (%)
Bi	<0.00003	Sn	<0.0001
Sb	0.00005	Ag	0.0002
As	0.0001	Co	0.00003
Pb	0.00005	Zn	0.00005
Fe	0.001	Ni	0.00005

用 Archimedes 原理测量样品密度为 $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 相当于多晶体纯 Cu 理论密度 (8.96 g/cm^3) 的 99.7%。高分辨电子显微镜观察纳米晶体 Cu 材料由近于等轴的亚微米 (300~1000 nm) 晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 相同取向的孪晶片层之间相互平行 (图 1-1、1-2、1-3 所示)。孪晶片层的厚度从几个
5 纳米到 100 nm 不等, 平均孪晶片层厚度约为 15 nm, 其长度大约为 100~500 nm。样品中的位错密度很小。大多数孪晶界面属于完整界面, 也有一部分不全位错存在 (图 1-1、1-2、1-3, 图 2-1、2-2 所示)。

电解沉积纳米孪晶晶体铜的室温拉伸: 图 3 所示为电解沉积纳米晶体 Cu 样品室温下的真应力-应变曲线, 为了比较, 图中同时给出了粗晶铜材料的拉伸曲线。从图
10 中可以看出, 当拉伸速率为 $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 时, 电解沉积孪晶纳米晶体 Cu 的屈服强度 $\sigma_y = 900 \pm 10 \text{ MPa}$, 延伸率为 13.5%。图 4 为本发明纳米孪晶铜材料和普通粗晶铜材料的低温电阻 (4K~296K) 比较。可以看出具有纳米孪晶结构的 Cu 材料的室温电阻率仅为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 与普通粗晶体 Cu 材料的室温电阻率相当。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于:

1) 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料: 电解液用电子纯级高纯度硫酸铜 CuSO_4 溶液, 加配高纯度蒸馏水, 酸度为 $\text{PH}=0.5$; 阴、阳极: 阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板, 阳极阴极面积比为 30: 1。

2) 添加剂: 5 % 浓度的明胶水溶液 0.02 ml/l, 5% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 0.2ml/l;

20 电解工艺参数: 脉冲电流密度为 80 A/cm^2 , 导通时间 (t_{on}) 为 0.05s, 关闭时间 (t_{off}) 为 3s; 阴、阳极极距为 50mm, 电解液温度为 15°C ;

该工艺条件下同样可制备出高纯度、高致密度、薄片状孪晶纳米晶体 Cu 材料, 透射电子显微镜观察该纳米晶体 Cu 材料也由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 孪晶片层的平均厚度约为 30 nm, 样品中的
25 位错密度也很小。该纳米晶体 Cu 材料在室温的屈服强度为 810 MPa, 室温电阻率为 $1.927 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。

实施例 3

与实施例 1 不同之处在于:

1) 利用电解沉积技术制备薄片状纳米晶体 Cu 材料: 电解液用电子纯级硫酸铜
30 CuSO_4 溶液, 加配高纯度蒸馏水, 酸度为 $\text{PH}=1.5$; 阴、阳极: 阳极为纯度高于 99.99%

的纯铜板，阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的低碳钢板，阳极阴极面积比为 40:1。

2) 添加剂: 25% 浓度的明胶水溶液 0.15 ml/l, 25% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 1.0 ml/l; 电解工艺参数: 脉冲电流密度为 40 A/cm^2 , 导通时间 (t_{on}) 为 0.01s, 关闭时间 (t_{off}) 为 1s; 阴、阳极极距为 150mm, 电解温度为 25°C ;

5 该工艺条件下也可制备出高纯度、高致密度、薄片状孪晶纳米晶体 Cu 材料。透射电子显微镜观察该纳米晶体 Cu 材料也由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 孪晶片层的平均厚度约为 43 nm。样品中的位错密度也很小。该纳米晶体 Cu 材料在室温的屈服强度为 650 MPa, 室温电阻率为 $2.151 \pm 0.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 。

10 比较例 1

普通退火态粗晶体纯铜 (晶粒尺寸约为 $100 \mu\text{m}$) 在室温下拉伸, 其断裂极限强度 $\sigma_{\text{uts}} \leq 200 \text{ MPa}$, 屈服强度 $\sigma_y \leq 35 \text{ MPa}$, 延伸率 $\delta \leq 60\%$ 。冷轧后的普通粗晶体纯铜的断裂强度和屈服强度分别可提高到 290MPa 和 250MPa, 其延伸率约为 8%。因此, 对于普通粗晶体纯铜 (无论是退火态还是冷轧态) 其极限屈服强度往往小于 250

15 MPa。

比较例 2

美国科学家 R. Suryanarayana 等人利用机械合金化技术制备的纳米晶体 Cu 粉末, 经提纯后加压成型, 制备成块体的纳米晶体 Cu 样品 (晶粒尺寸为 26 nm)。拉伸状态下该样品的屈服强度可以达到 400 MPa。

20 比较例 3

美国科学家 J. Weertman 等人利用惰性气体冷凝法以及高真空 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$) 原位加压技术 (压力通常为 1~5 GPa), 制备出平均晶粒尺寸在 22~110 nm 的固体纳米晶体铜材料, 样品的密度约为理论密度的 96%, 且样品中微观应变较大。室温静态拉伸实验结果表明, 该纳米晶体铜材料的强度较普通粗晶体铜材料有较大幅度的提高, 其断裂强度可高达 415Mpa ~480 MPa, 屈服强度可达到 300 Mpa~360 MPa。样品的

25 强度与样品的制备工艺及平均晶粒尺寸有关系, 如晶粒尺寸越细小, 其强度越高, 晶粒尺寸越粗大, 其强度较低, 并且塑性随晶粒尺寸的减小而减小。当晶粒尺寸减小到 22 nm 时, 屈服强度达到最高值 (360 MPa), 晶粒尺寸继续减小, 屈服强度也降低了。但利用此方法制备的样品其电阻率会大幅度提高, 导电性能差。

30 比较例 4

美国科学家 J. Weertman 等人利用惰性气体冷凝法制备出纳米粉末, 将该粉末在 150℃ 加压成型 (压力通常为 1.4GPa), 制备出平均晶粒尺寸在 26nm 的固体纳米晶体铜材料, 样品的密度为理论密度的 99%。在非常小的样品 (样品整个长度约为 3mm, 拉伸段的横截面积为 200×200μm) 中拉伸性能结果表明该样品具有较高的屈服强度, 5 可达 535 MPa。但是这种在小样品中得到的力学性能结果很难代表宏观样品的力学性能结果。

比较例 5

国内卢磊, 卢柯等人利用电解沉积技术制备出晶粒尺寸为 30nm 的块体纳米铜材料, 表明该沉积态纳米铜样品具有小角晶界 (这同传统的纳米材料所具有的大角晶界 10 有所不同) 其室温屈服强度为 119 MPa, 延伸率为 30%。如果将此沉积态纳米晶体铜样品在室温下轧制, 其样品的平均晶粒尺寸不变, 但晶粒与晶粒之间取向差增加, 且样品中位错密度增加, 这种具有相同晶粒尺寸不同微观结构的轧制态纳米晶体铜材料的屈服强度大幅度提高, 可达 425 MPa, 但延伸度下降仅为 1.4%。

比较例 6

15 俄罗斯科学家 R.Z. Valiev (R.K. Islamgaliev, P. Pekala, M. Pekala and R. E. Valiev, Phys. Stat. Sol. (a) 162, 559(1997)) 利用严重塑性变形法获得了亚微米级的纯铜材料, 其平均晶粒尺寸为 210nm, 样品致密性较好, 但残余应力很大。在室温下拉伸, 其极限断裂强度可达 500MPa, 延伸率约为 5%, 这种材料室温下的电阻较大, 电阻率为 $\rho = 2.24 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ (相当于电导率 $g = 70\% \text{ IACS}$)。

20

权 利 要 求 书

1. 一种超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料, 其特征在于: 其微观结构由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 取向相同
5 的孪晶片层之间相互平行, 孪晶片层的厚度从几个纳米到 100 nm, 其长度为 100~500 nm。

2. 按照权利要求 1 所述超高强度、超高导电性纳米孪晶铜材料, 其特征在于具有如下性质: 密度为 $8.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 纯度为 $99.997 \pm 0.02 \text{ at\%}$, 在室温条件下拉伸速率为 $6 \times 10^{-3} \text{ s}$, 其屈服强度可达 $900 \pm 10 \text{ MPa}$, 延伸率为 $13.5 \pm 0.5\%$; 在室温 (293K) 时
10 的电阻率为 $1.75 \pm 0.02 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 电阻温度系数为 $6.78 \times 10^{-11} \text{ K}^{-1}$ 。

3. 按照权利要求 1 所述超高强度、超高导电性纳米孪晶体铜材料, 其特征在于: 所述亚微米晶粒尺寸为 300~1000nm。

4. 一种按照权利要求 1 所述超高强度超高导电性纳米孪晶铜材料的制备方法, 其特征在于: 利用电解沉积制备技术, 电解液选用电子纯级高纯铜 CuSO_4 溶液, 加
15 配高纯度离子交换水或高纯度级蒸馏水, PH 值为 0.5~1.5, 阳极选用 99.99% 的纯铜板, 阴极为表面镀有 Ni-P 非晶层的铁板或低碳钢板;

电解工艺参数: 脉冲电流密度为 $40 \sim 100 \text{ A/cm}^2$, 采用脉冲方式电镀; 导通时间 (t_{on}) 为 0.01~0.05s, 关闭时间 (t_{off}) 为 1~3s, 阴极阳极极距为 50~150mm, 阳极阴极面积比为 30~50: 1, 电解液温度为 15~30℃; 电解液采用电磁搅拌方式;

20 添加剂: 0.02 ~0.2ml/l 5~25%浓度的明胶水溶液及 0.2~1.0 ml/l 5~25%浓度的高纯 NaCl 水溶液。



图 1-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN03/00867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25C1/12, C25D1/04, C22F1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25C, C25D, C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1389597A(INSTITUTE OF METAL RESEARCH CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 08. Jan. 2003 (08.01.03), see page 5 line 8~line 22, page 7~12, Fig 1~5 and claims 1 and 2.	1, 4
A	CN1337475A(MITSUI MINING & SMELTING CO), 27. Feb. 2002 (27.02.02) See page 3 line 1~line 20, page 4 line 5~page 8 line 20, page 9 line 15~page 10, fig 1~6 and claims 1~5.	1, 4
A	CN1105398A(GOULD ELECTRONICS INC), 19. Jul. 1995 (19.07.95) See page 5 line 17~page 8, page 11 line 17~page 13 line 11.	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16. January 200(16.01.04)

Date of mailing of the international search report

19 - FEB 2004 (19 - 02 - 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

ZHOU, Quan

Telephone No. 86-10-62084687



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00867

Patent document cited in search report	Publication date	patent family members	Publication date
CN1389597A	2003-1-8	NONE	
CN1337475A	2002-2-27	US2002015833A	2002-02-07
		JP2002053993A	2002-02-19
		EP1182278A	2002-02-27
CN1105398A	1995-7-19	EP0649917A	1995-04-26
		US5431803A	1995-07-11
		JP7188969A	1995-07-25
		AT161901T	1998-01-15
		DE69407726D	1998-02-12
		DE69407726T	1998-04-16
		JP2002129373A	2002-05-09

A. 主题的分类

IPC 7

C25C1/12, C25D1/04, C22F1/08

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC 7 C25C, C25D, C22F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求 编号
A	CN1389597A(中国科学院金属研究所), 2003 年 1 月 8 日 (08.01.03) 参见第 5 页第 8 行~第 22 行、第 7 页~第 12 页、图 1~5 和权利要求 1、2。	1、4
A	CN1337475A(日本三井金属矿业株式会社), 2002 年 2 月 27 日 (27.02.02) 参见第 3 页第 1 行~第 20 行、第 4 页第 5 行~第 8 页第 20 行、第 9 页第 15 行~第 10 页、图 1~6 和权利要求 1~5。	1、4
A	CN1105398A(古尔德电子有限公司), 1995 年 7 月 19 日 (19.07.95) 参见第 5 页第 17 行~第 8 页、第 11 页第 17 行~第 13 页第 11 行。	4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了解释构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

16.01 月 2004 (16.01.04)

国际检索报告邮寄日期

19. 2月 2004 (19. 02. 2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

周 荃

电话号码: 86-10-62084687



检索报告
关于同族专利成员的情报

申请号
PCT/CN03/00867

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1389597A	2003-1-8	无	
CN1337475A	2002-2-27	US2002015833A	2002-02-07
		JP2002053993A	2002-02-19
		EP1182278A	2002-02-27
CN1105398A	1995-7-19	EP0649917A	1995-04-26
		US5431803A	1995-07-11
		JP7188969A	1995-07-25
		AT161901T	1998-01-15
		DE69407726D	1998-02-12
		DE69407726T	1998-04-16
		JP2002129373A	2002-05-09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.